

H.-J. Graf, Rheinau

N-Nitrosamine · Inhibition · Beschleunigung · Geniplex · Dithiophosphate

N-Nitrosamine · Inhibition · Acceleration · Geniplex · Dithiophosphates

Die Möglichkeiten der Entstehung von gefährlichen N-Nitrosaminen und ihre Vermeidung wurden im vergangenen Jahrzehnt in der Literatur diskutiert. Dabei haben sich zwei Strategien als für die Praxis relevant herausgestellt.

Der Austausch von Beschleunigern, die gefährliche N-Nitrosamine liefern, gelingt mit den vorhandenen Beschleunigern. Dabei müssen Veränderungen der Vulkanisationscharakteristik oder Einbußen bei den physikalischen Eigenschaften in Kauf genommen werden. Werden neuere Vulkanisationschemikalien eingesetzt, können die physikalischen Eigenschaften der Elastomere erhalten oder verbessert werden. In allen Untersuchungen wirkt sich der Einsatz von Zinkdicyanatodiammin (Rhenogran Geniplex - 80) positiv auf die Alterungseigenschaften der Vulkanisate aus. Dabei kann die Vulkanisationscharakteristik wie in traditionellen Systemen unverändert erhalten werden.

Neben der Vermeidung kann die Inhibition dann eine Rolle spielen, wenn der Austausch von Beschleunigern mit hohem Aufwand verbunden ist. Zwei Inhibitoren mit unterschiedlichen Wirkmechanismen werden diskutiert. Eine phenolische Substanz: alpha-Tocopherol (Rhenogran Ronotec - 50) und eine Substanz auf Basis von Harnstoffderivaten (Rhenogran GE 1099). Für diese Inhibitoren können die optimalen Einsatzbedingungen angegeben werden, aber weitere Entwicklung ist notwendig. In der betrieblichen Praxis ist wegen der Kontamination mit präformierten N-Nitrosaminen bei Nachprüfungen der Wirksamkeit mit Überraschungen zu rechnen.

#### **Practical Strategies to Avoid Harmful N-Nitrosamines in the Vulcanization of Elastomers**

#### **Effect of Accelerator Components / Inhibitors on the Characteristics of the Compound**

The possibility of the formation of harmful N-nitrosamines and how this can be avoided has been much discussed in the literature over the last decade. Two strategies have emerged from this as having practical relevance.

The accelerators which produce harmful N-nitrosamines can successfully be replaced with accelerators which are already available. However, changes in the

# **Praxisrelevante Strategien (5)** **zur Vermeidung** **gefährlicher N-Nitrosamine** **bei der Vulkanisation von** **Elastomeren**

## **Wirkung der Beschleunigerkomponenten / Inhibitoren auf die Mischungseigenschaften**

vulcanization characteristics or impaired physical properties have to be accepted with this. If newer vulcanization chemicals are used, the physical properties of the elastomers can be maintained or even improved. In all tests carried out, the use of zinc dicyanatodiammine (Rhenogran Geniplex-80) had a favourable effect on the ageing characteristics of the vulcanizates. The vulcanization characteristics can be kept the same as in traditional systems.

In addition to avoidance, inhibition also has a role to play if the replacement of accelerators involves a high level of expenditure. Two inhibitors with different modes of action are discussed. A phenolic substance: alpha-tocopherol (Rhenogran Ronotec-50) and a substance based on derivatives of urea (Rhenogran GE 1099). The optimum conditions of use can be specified for these inhibitors, but further development is necessary. In operational practice, because of contamination with preformed N-nitrosamines, surprises must be expected when the efficacy is tested.

## **1 Einleitung**

Von den in der Literatur diskutierten Möglichkeiten zur Vermeidung gefährlicher N-Nitrosamine sind in der Praxis letztlich zwei übrig geblieben [1, 2]: der Austausch von Beschleunigern = Vermeidungsstrategie oder die Entfernung des

\* Vortrag gehalten anlässlich der Tagung der DKG Bezirksgruppe Süd- und Südwestdeutschland, 26./27. Oktober 1992, Würzburg

Vermeidung von sekundären Aminen aus Beschleunigern, die bei der Vulkanisation kanzerogene N-Nitrosamine ergeben, durch:

Austausch mit bekannten Beschleunigern

Austausch mit neu entwickelten Beschleunigern

Eliminierung des nitrosierenden Agents

Einsatz von Inhibitoren

Bild 1. Kanzerogene N-Nitrosamine – Möglichkeiten der Vermeidung

nitrosierenden Agents aus dem Reaktionsgleichgewicht = Inhibition (Bild 1).

Im Fall der Vermeidung von Beschleunigern, die kanzerogene N-Nitrosamine bilden, sind umfangreiche Untersuchungen und zuletzt Neuzulassungen für den gefertigten Artikel notwendig. Die Zahl der für die Vulkanisation ohne kanzerogene N-Nitrosamine zur Verfügung stehenden Beschleuniger ist durch die Benennung der acht potentiell kanzerogenen N-Nitrosamine in der TRGS, stark eingeschränkt (Bild 2).

NDMA	ZDMC, TMTM, TMTD, TeDMC, CuDMC u.a., Hexa
NDEA	ZDEC, TETD, PEP
NDPA	DIPS
NDBA	ZDBC, TBTD, DBA
NMPA	IMPTD
NEPA	ZEPC
NMOR	MBS, DTDM, MBSS, OTOS, OTBS
NPIP	DPTT, ZSMC, PPC

Bild 2. Kanzerogene N-Nitrosamine und ihre Quellen aus Beschleunigern (ASTM-Abkürzungen)

SMR/CV	80	80	80	80
CB 11	20	20	20	20
AktiplastPP	2,5	2,5	2,5	2,5
Rhenosin 145	2	2	2	2
Ruß N220	25	25	25	25
Ruß N330	35	35	35	35
ZnO	5	5	5	5
Vulkanox 4010NA	2	2	2	2
Vulkanox HS	1	1	1	1
Antilux 111	1,5	1,5	1,5	1,5
HAR	3,5	3,5	3,5	3,5
Rhenocure M/G	1,3	-	-	-
Rhenogran MBTS-80	1,25	-	-	-
Rhenogran TMTD-80	1,25	-	-	-
Rhenogran CBS-80	-	1,25	1,25	1,25
Rhenocure S/G	-	1,3	1,3	1,3
Rhenogran ZBEC-70	-	1,45	1,45	1,45
Schwefel	-	0,1	0,3	0,5

Bild 3. Vernetzung ohne gefährliche Nitrosamine – Prüfmischung auf Basis NR/NBR

Der Einsatz von Inhibitoren ist dann sinnvoll, wenn die Umstellung eines Beschleunigersystems nicht ohne großen Aufwand möglich ist oder kurzfristig nicht lösbarer Probleme auftreten. Bei Verwendung von Inhibitoren sind einige Bedingungen gemäß ihrer Wirkungsweise zu beachten [3, 4].

## 2 Änderung des Vulkanisationssystems unter Verwendung bekannter Beschleuniger

Als Beispiel für eine mögliche Vorgehensweise bei Austausch von Beschleunigern unter Verwendung der bekannten Chemikalien sei eine Mischung auf Basis eines NR/BR angeführt [5]. In dieser Prüfmischung wurde das DTDM durch CLD (Rhenocure S) und das TMTD durch ZBEC ersetzt. Anstelle von MBTS wurde CBS eingesetzt (Bild 3). Die Mischungen enthalten steigende Mengen an elementarem Schwefel (0,1; 0,3; 0,5 phr), um ei-

ne möglichst identische Vernetzungsdichte bzw. eine identische Spannungswertcharakteristik wie in der Vergleichsmischung erhalten.

Im Beispiel wird die Anvulkanisationszeit erst bei Zugabe von 0,3 phr Schwefel erreicht (Bild 4), wie sie an der Vergleichsmischung erhalten wird. Die Ausvulkanisationszeit dagegen wird verkürzt. Durch dieses Zugeständnis kann die der Vergleichsmischung identische Vernetzungsdichte (kenntlich am Modul 100) erreicht werden. Dazu lassen sich identische Abriebwerte wie in der Vergleichsmischung erhalten.

Die Heißluftalterung, für eine derartige Mischung unter drastischeren Bedingungen als in der Praxis üblich durchgeführt, läßt eine bessere Retention der Eigenschaften erkennen, als es durch die Zugabe der Schwefelmenge erwartet werden kann. Bei höheren Temperaturen erscheinen die Druckverformungsreste

Anvulkanisationszeit t <sub>5</sub> /140 °C	4,6	5	4,6	4,6
t <sub>35</sub> /140 °C	6	6,2	6	5,5
Ausvulkanisationszeit t <sub>90</sub> /150 °C	9,2	8,2	6,8	5,9
t <sub>90</sub> /160 °C	5,4	4,45	3,9	3,55
Vulkanisation 15 min 150 °C				
Härte (°ShA)	69	64	66	68
M 100 (MPa)	3,2	2,5	3,1	3,3
M 200 (MPa)	13,5	11,7	13,1	13,6
M 500 (MPa)	22,9	19	21	21,9
Zugfestigkeit (MPa)	24,5	22,4	21,5	22,1
Reißdehnung (%)	525	560	515	510
Abrieb (cmn)	91	94	90	85
Weitereiβwiderstand (N/mm)	47	78,6	69,7	73,6
Elastizität (%)	38	34	37	38

Bild 4. Vernetzung ohne gefährliche N-Nitrosamine – Prüfmischung auf Basis NR/BR

leicht erhöht. Die Alterungseigenschaften werden verschlechtert, Bild 5.

An diesem Beispiel wird deutlich, daß im Einzelfall – es gibt sicher auch ungünstigere Beispiele – beim Wechsel zu unbedenklicheren Alternativprodukten geringe Qualitätseinbußen bei den Vulkanisaten befürchtet werden müssen. Eine veränderte Vulkanisationscharakteristik, wie oben angeführt, muß in Kauf genommen werden.

Bei Betrachtung der diversen Ausarbeitungen muß auf Beschleuniger hingewiesen werden, die etwas in Vergessenheit geraten sind: Dem Rhenocure ZAT [6] und Rhenocure AT. An dieser Stelle wird die Wirkung des ZAT in einer einfachen Testmischung dargestellt, Bild 6.

## 3 Einsatz von Zinkamindithiophosphaten

Der Einsatz eines Zinkamindithiophosphats im Rahmen des in Bild 6 vorgestel-

Heißluftalterung 7d/100°C	67	71	73	75
Härte (°ShA)	3	2,9	4	4,4
Modul 100 (MPa)	-	-	-	-
Modul 300 (MPa)	8,5	7	7,3	7,1
Zugfestigkeit (MPa)	260	225	185	145
Bruchdehnung (%)	11,4	9,3	8,7	8,9
Weitereiβwiderstand (N/mm)	-	-	-	-
Änderung der Härte (°ShA)	- 2	+ 7	+ 7	+ 7
Zugfestigkeit (%)	- 65	- 67	- 60	- 67
Bruchdehnung (%)	- 51	- 60	- 64	- 74
Druckverformungsrest	12	12	10	9
24h/RT	13	15	13	10
24h/70 °C	24	38	37	36
24h/100 °C	31	38	34	40

Bild 5. Vernetzung ohne gefährliche N-Nitrosamine – Prüfmischung auf Basis NR/BR

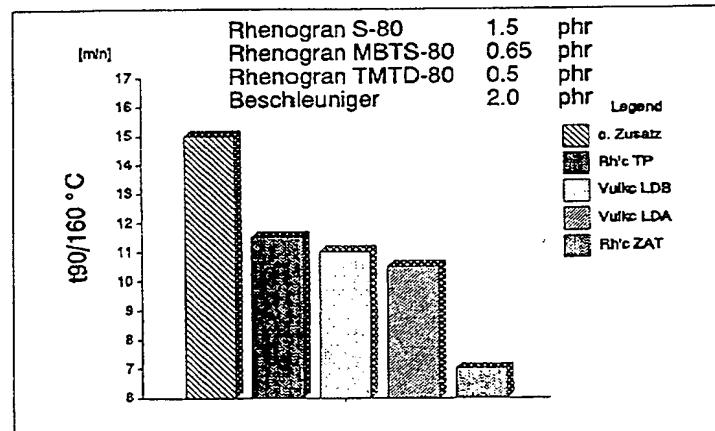


Bild 6. Grundbeschleunigungssystem für EPDM – „klassisches System“

## Praxisrelevante Strategien zur Vermeidung gefährlicher N-Nitrosamine ...

len „klassischen“ Vernetzungssystems für die Vulkanisation von EPDM führt zur schnelleren Vulkanisation, wurde aber zu Gunsten des verarbeitungssicheren Zink-dithiophosphates negativ kommentiert.

Durch den Wegfall der meisten Carbamate bei der Vulkanisation ohne gefährliche N-Nitrosamine steht lediglich das relativ langsam beschleunigende ZBEC zur Verfügung. Auch das TMTD kann, allein auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit bezogen, nicht durch ZBEC und CLD ersetzt werden.

Im ersten Beispiel von Bild 7 wird die Wirkung des ZAT im Vergleich zum ZDBP auf ein einfaches Vernetzungssystem gezeigt. Das Vernetzungssystem ist zu Testzwecken einfach gehalten.

Grundmischung	A	B
Buna AP 451	100	
ZnO	5	
Aflux 42	5	
Guloil 2212	75	
Ruß N 550	100	
Beschleunigung	A	B
Rhenocure TP/S	3	-
Rhenocure ZAT	-	3
Rhenogran S - 80	2	2
Rhenogran CBS - 80	2.5	2.5

Bild 7. Vulkanisation von EPDM mit Thiophosphaten

Die wichtigsten Daten des Vulkanisats sind in folgender Abbildung (Bild 8) dargestellt.

Bemerkenswert erscheint folgendes:

Die Anvernetzung wird um ca. 1/3 verkürzt, die Ausheizzeit um ca. 1/4. Die Vernetzungsdichte, kenntlich am Modul 100 und am Druckverformungsrest, bleibt unverändert. Thiophosphate beeinflussen die Vernetzung nicht.

Ist dieses Verhalten des ZAT gegenüber dem ZDBP auf komplexere Beschleunigersysteme übertragbar, dann ergibt sich die Möglichkeit, die Vernetzungsgeschwindigkeit je nach Bedarf einzustellen, ohne eine Eigenschaftsänderung hinnehmen zu müssen. Eine solche Möglichkeit wäre gerade bei der Extrusion von getriebenen Profilen wünschenswert. Entsprechende Untersuchungen werden durchgeführt.

Im Hinblick auf die bei der Vulkanisation ohne kanzerogene N-Nitrosamine auszuwählenden weniger aktiven Beschleuniger sind Rhenocure AT und ZAT neu zu

bewerten. Das Rhenocure AT hat bisher gegenüber dem ZAT einen sehr eng begrenzten Markt gefunden. Eine gesonderte Darstellung des Rhenocure AT wird folgen.

Aus den in [5] zitierten Beispielen läßt sich ableiten, daß entweder die Vernetzungsdichte – sie bestimmt die meisten physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates – oder die Vulkanisationscharakteristik identisch zur Vergleichsmischung erhalten wird. Beide Eigenschaftsbereiche werden nicht gemeinsam identisch zur Vergleichsmischung erhalten. Darin liegt insbesondere bei hochwertigen Elastomerartikeln eine Hauptproblematik.

	A	B
Mooney Scorch 120°C		
T5	min	17.5
T35	min	22.3
Vulkanisation 180°C/10 min		
Härte	*ShA	58
Elastizität	%	41
Modul 100	Mpa	2.9
Modul 300	Mpa	10.1
Reißfestigkeit	Mpa	12
Reißdehnung	%	365
Alterung in Heißluft 7d/120°C		
Härte	*ShA	67 + 9
Elastizität	%	47 + 6
Modul 100	Mpa	5 + 72
Reißfestigkeit	Mpa	11 - 8
Reißdehnung	%	195 - 47
Druckverformung DIN 53517		
24h/RT	%	5
24h/120°C	%	34
72h/120°C	%	39

Bild 8. Vulkanisation von EPDM mit Thiophosphaten

kansationscharakteristik und die Vulkaniseigenschaften aus dieser Kontrollmischung werden als Spezifikation genommen. Die Beschleuniger aus dem Kontrollsysteem, welche carcinogene N-Nitrosamine bilden können, werden durch CLD, ZBEC und ZDCA enthaltenes Rheogramm ersetzt. Dabei werden diese Beschleuniger in den angegebenen Grenzen variiert. Ziel ist es, herauszufinden, ob eine Kombination der verwendeten Beschleuniger erhalten werden kann, die in allen Punkten mit der „Spezifikation“ – den Werten der Kontrollmischung – übereinstimmt.

Als erstes kann gezeigt werden, daß die Vulkanisationscharakteristik der Kontrollmischung innerhalb des Bereichs der Daten der Variation des Beschleunigersystems liegen, Bild 10.

	Vergleich	Variable
Mooney Viskosität		
ML1+4/100°C	25	26
MS t5 (140°C) [min]	5.3	3.4-6.1
MS t35 (140°C) [min]	6.6	4.4-8.4
Monsanto Rheometer		
t90 (165°C) [min]	5.8	5.7-9.2
t50 (165°C) [min]	3.0	2.5-4.0
t10 (165°C) [min]	2.3	1.8-2.8
Fmax - Fmin [Nm]	43	38-47

Bild 10. Vulkanisationsdaten der Extrusionsmischung auf Basis EPDM

	Vergleich [phr]	Variable [phr]
Grundmischung	279	279
Rhenogran S-80	0.8	0.8
Rhenogran MBT-80	1.2	1.2
Rhenogran CBS-80	1.2	1.2
Rhenogran TMTD-80	1.0	-
Rhenogran ZDEC-80	1.1	-
Rhenogran ZDBC-80	1.1	-
Rhenogran Geniplex-80	-	0.5-1.7
Rhenogran ZBEC-70	-	0.6-2.0
Rhenocure S/G	-	0.5-1.5

Bild 9. Beschleunigersystem für Extrusionsmischung auf Basis EPDM

Ein Blick auf wichtige physikalische Eigenschaften des Vulkanisats läßt erkennen, daß die Daten der Kontrollmischung ebenfalls durch die Daten aus der Variation des Beschleunigersystems überstrichen werden (Bild 11).

An Hand des Modul 100 nach der Alterung soll deutlich gemacht werden, daß

**REST AVAILABLE COPY**

Vulkanisation 10 min/165°C	Vergleich	Variable
Reißfestigkeit MPa	11.9	9.8 - 12.1
Modul 500 MPa	9.3	8.6 - 10.1
Modul 300 MPa	5.9	5.0 - 6.4
Modul 100 MPa	1.8	1.5 - 2.0
Reißdehnung %	640	560 - 735
Weiterreißwiderstand N/mm (Graves)	20	17.2 - 25.9
Härte °ShA	56	54 - 58
C-set (24h/RT) %	13	9 - 15
C-set (24h/120°C) %	79	76 - 85
Heißluft Alterung (3d/90°C)		
Modul 100 MPa	3.1	2.7 - 3.8
delta-Modul 100 %	35	55 - 106

Bild 11. Vulkanisationseigenschaften der Extrusionsmischung auf Basis EPDM

in diese Betrachtung auch die Werte für die Alterung eingeschlossen sind.

Der Einfluß der verwendeten Beschleuniger auf die Eigenschaften der Vulkanisate läßt sich in Form von Regressionsgleichungen darstellen. Mit Hilfe einer solchen Betrachtungsweise kann der Einfluß der varierten Beschleunigerkomponenten auf die Vernetzungskinetik oder die Vernetzung im Vergleich zueinander erkannt werden (Bild 12).

Der Einfluß der Einzelkomponenten des Beschleunigersystems in diesem Versuch auf die Vernetzungsgeschwindigkeit ist groß, auf die physikalischen Eigenschaften sehr viel geringer. ZDCA verbessert in jedem Fall die Alterungsbeständigkeit.

Aus der Vergleichsmischung wird eine „Spezifikation“ (Bild 13) abgeleitet. Damit läßt sich möglicherweise mit Hilfe dieser Analyse die Beschleunigerkombination herausfinden, die der Spezifikation in allen Punkten genügt.

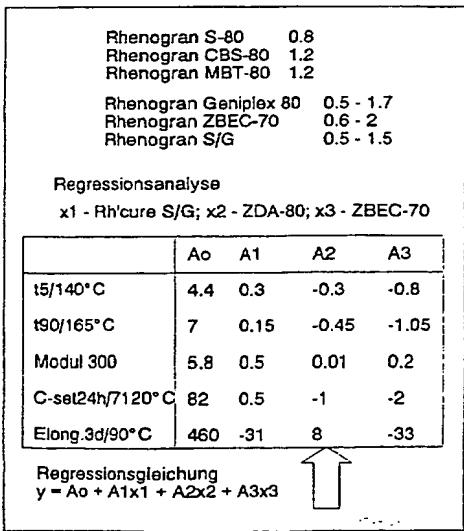


Bild 12. Einfluß von Beschleunigern auf Eigenschaften

Eigenschaften	Einheiten	UL	OL
Modul 300	MPa	5.5	6
Reißdehnung	%	580	680
Reißfestigkeit	MPa	10	12
Vulkanisationszeit t-90 / 165 °C	min	6	8
Anvernetzung t-10 / 165 °C	min	2	-
delta-Modul 300	%	-	50
delta-Reißfestigkeit	%	-10	10
delta-Reißdehnung	%	-30	-

Bild 13. Spezifikation für ein „Compounding Window“

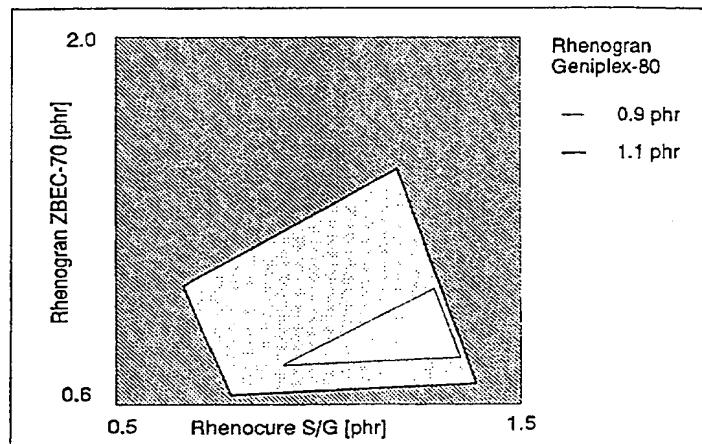


Bild 14. „Compounding Window“ für Rhenogran Geniplex-80

In Form eines Arbeitsfensters kann für die betrachtete Beschleunigerkombination dargestellt werden, daß es einen Bereich gibt, in dem die Bedingungen der Deckungsgleichheit aller Eigenschaften gegeben sind (Bild 14). Aus diesem Sachverhalt läßt sich dann die entsprechende Beschleunigerkombination ableiten.

Bei Einsatz von 0,9 phr Rhenogran Geniplex-80 ist das Arbeitsfenster relativ klein. Bei Erhöhung dieser Menge vergrößert sich dieses Arbeitsfenster erheblich. Innerhalb dieses Arbeitsfensters kann die optimale Beschleunigerkombination angegeben werden (Bild 14).

Die Untersuchungen werden fortgeführt. Weitere Arbeiten werden sich mit dem Einsatz von Rhenogran Geniplex-80 in anderen Polymeren beschäftigen.

## 5 Stickoxid – Desaktivierung mit Hilfe von Inhibitoren

Beschreibungen der Desaktivierung des Stickoxids finden sich in den Publikationen des DKFZ, Heidelberg, und des DIK, Hannover. Eine grob schematische Darstellung zeigt die unterschiedlichen Reaktionsweisen der möglichen Inhibitoren (Bild 16).

Das phenolische System – alpha-Tocopherol, besser bekannt als Vitamin E, wurde von Hofmann La Roche gemeinsam mit dem DIK unter dem Handelsnamen Ronotec-200 für die Inhibition von N-Nitrosaminen bei der Vulkanisation von Elastomeren entwickelt. Eine zusam-

menfassende Darstellung der Einsatzmöglichkeiten des Ronotec-200 gelingt mit Hilfe einer systematisierenden Betrachtungsweise. Die Mischungen lassen sich unter den Begriffen „homopolarer“ und „heteropolarer“ Mischungsaufbau (Dr. Schuster, DIK) ordnen, Bild 17. Herausragend sind die Ergebnisse bei IIR/Ruß und bei NBR/Hell. Mit Hilfe dieser Betrachtungsweise läßt sich für das Ronotec 200, welches als wesentlich leichter handhabbares Rhenogran Ronotec-50 zur Verfügung steht, das Einsatzgebiet für eine erfolgreiche Verwendung zur Inhibition von N-Nitrosaminen beschreiben.

Rhenogran S-80	0.8 phr
Rhenogran MBT-80	1.2 phr
Rhenogran CBS-80	1.2 phr
Rhenogran ZBEC-70	1.3 phr
Rhenocure S/G	1.1 phr
Rhenogran Geniplex-80	1.5 phr

Bild 15. Beschleunigersystem für eine Extrusionsmischung auf Basis EPDM mit Rhenogran Geniplex-80

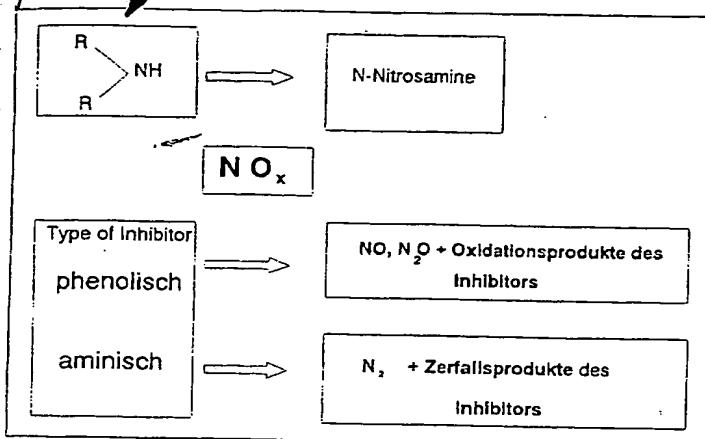


Bild 16.

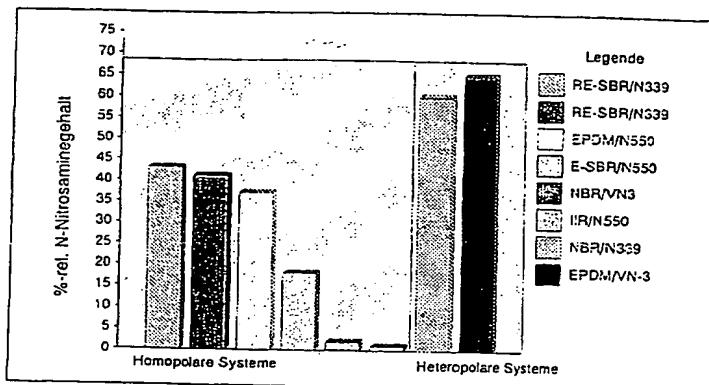
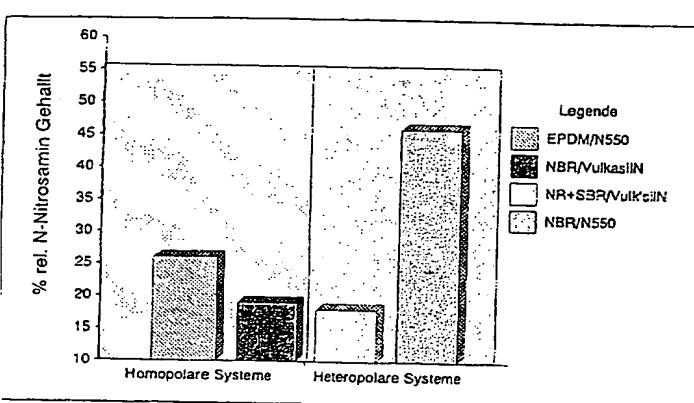


Bild 17. Screening von Rhenogran Ronotex 50 – unterschiedliche Elastomer/Füllstoff-Systeme



ben. Ein Zuwachs der Erkenntnisse aus weiteren Arbeiten wird notwendig sein.

In einem mehrjährigen Entwicklungsprogramm der Rhein Chemie zusammen mit dem DKFZ, Heidelberg, ist ein aminischer Wirkstoff (Basis sind Harnstoff-Derivate) für die Desaktivierung von Stickoxiden entstanden. Wie bereits gezeigt, erfüllt seine Wirkung nicht auf einer Redox-Reaktion, sondern auf einer Zersetzungsreaktion. Diese Wirksubstanz wird als Rhenogran GE 1099 angeboten.

Bild 19. Rhein Chemie – Systembausteine für eine nitrosaminfreie Vulkanisation

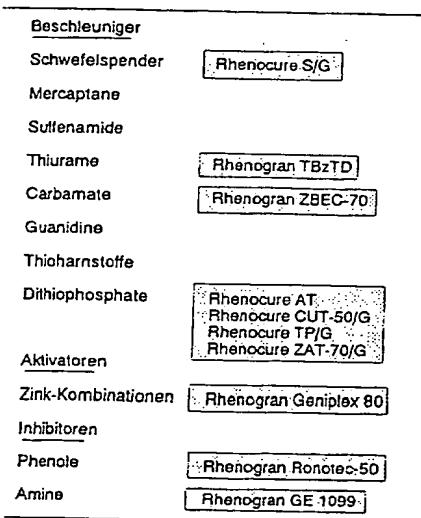


Bild 18. Screening von Rhenogran GE 1099 – unterschiedliche Elastomer/Füllstoff-Systeme

Die derzeit vorliegenden Ergebnisse der Inhibition von Nitrosaminen lassen sich ebenfalls unter obigem Schema ordnen, Bild 18.

Hervorzuheben sind für diesen Wirkstoff die guten Ergebnisse in Mischungen auf Basis NBR/Hell und NR-SBR/Hell.

Beim Einsatz von Rhenogran Ronotec-50 werden keine Mischungseigenschaften verändert. Dieser Wirkstoff lässt sich in seinem technologischen Verhalten in einer Mischung mit einem phenolischen Alterungsschutzmittel vergleichen.

Beim Einsatz von Rhenogran GE 1099 ist mit einer Aktivierung des Beschleuniger-Systems zu rechnen.

## 6 Zusammenfassung

Die Vulkanisation ohne kanzerogene N-Nitrosamine kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden, Bild 19.

Jeder Weg hat seine technologischen Besonderheiten, die in der Produktion des Elastomerarbeiteres bearbeitet werden müssen. Wir glauben, daß einige der hier aufgezeigten Wege bei der Vulkanisation ohne gefährliche N-Nitrosamine eine praktikable Lösungshilfe für Probleme beim Umbau von Beschleuniger-systemen für die Vulkanisation ohne kanzerogene N-Nitrosamine sein können.

## Literatur

- [1] M. Abele, H.-W. Engels und H.-J. Graf, Nitrosamine: Beeinflussung durch geschicktes Compounding, Poster anlässlich der IKT Essen 1991, Kautsch. Gummi, Kunstst. 45 (1992) 638.
- [2] W. Hofmann und J. Diederichsen, N-Nitrosamin-freie Vulkanisationssysteme für EPDM unter besonderer Berücksichtigung der Aktivierung von Zink-dithiophosphaten, Vortrag anlässl. der Tagung der DKG Bezirksgruppe Rheinland-Westfalen, Okt. 1992.
- [3] H.-J. Graf und H. Kleinknecht, Technischer Kurzbericht Nr. 43 Rhein Chemie, Juli 1992.
- [4] R. H. Schuster, F. Nabholz und M. Gmündner, Inhibition der Bildung von N-Nitrosaminen, Kautsch. Gummi, Kunstst. 43 (1990) 95.
- [5] N. N., Beschleunigersysteme, die keine gefährlichen Nitrosamine bilden, Technischer Kurzbericht Nr. 32, Druckschrift der Rhein Chemie, Dec. 1987.
- [6] U. Eholzer, T. Kempermann und K. Morche, Schnellheizende Vulkanisationssysteme für EPDM (EN-Typen), Bayer-Mitteilungen für die Gummiindustrie Nr. 49 (1976) 11.
- [7] N. N., The use of Geniplex A in the processing of rubber; the nitrosamine reduction properties of Geniplex A; Druckschriften von Schering Ind. Chem.
- [8] S. K. Bose, P. Krutki, H.-J. Graf, H. Kleinknecht und W. Lesch, The benefits of Rhenogran Geniplex 80 – a new additive for the rubber industry, Poster Rubbercon, Brighton 1992.
- [9] H.-J. Graf, A. H. Johansson, T. J. Leo und W. Lesch, A new generation of cure systems to eliminate carcinogenic N-Nitrosamines. Paper presented to the Rubber Division of ACS, Nashville, Nov. 1992.

## Der Autor

Dr. Hans-Joachim Graf ist Leiter der Abteilung Entwicklung/Anwendungstechnik im Geschäftsfeld Kautschukchemikalien der Rhein Chemie Rheinau GmbH.

This Page Blank (uspto)